

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-154345

(43)Date of publication of application : 01.12.1980

(51)Int.Cl.

C03C 3/30

C03C 27/00

(21)Application number : 54-060437

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 18.05.1979

(72)Inventor : KAWAMURA HIROMITSU  
MISUMI AKIRA

## (54) LOW-MELTING SEALING COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a title composition suitable for securely as well as hermetically sealing soda glass at a low temp. without generating cracks obtained by blending a low m.p. glass powder and a crystal powder of a composition containing PbO, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a specific volume ratio.

CONSTITUTION: A noncrystalline low m.p. glass powder (a) having a composition comprising, on the basis of wt%, about 80W90% of PbO, about 8W16% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, about 5% or less of ZnO, about 0.5W5% of SiO<sub>2</sub> and about 0.1W3% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and showing sufficiently good flowability at a temp. of about 430° C or less, pref., about 400° C or less, and a crystal powder (b) of which PbO: TiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 1:1: 0.01W0.3 in a mole ratio are uniformly blended in a volume ratio of 60W90% of "a" powder and 40W10% of "b" powder by a ball mill or a V-type mixer to obtain an objective sealing composition.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—154345

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 3/30  
27/00

識別記号  
1 0 9

庁内整理番号  
6674—4G  
7344—4G

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 低融点封着用組成物

⑯ 発明者 三角明

茂原市早野3300番地株式会社日  
立製作所茂原工場内

⑰ 特 願 昭54—60437

⑱ 出 願 昭54(1979)5月18日

⑲ 出 願 人

株式会社日立製作所

⑳ 発 明 者 河村啓溢

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

茂原市早野3300番地株式会社日  
立製作所茂原工場内

㉑ 代 理 人

弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 低融点封着用組成物

特許請求の範囲

1. 低融点ガラス粉末と、モル比で  $PbO : TiO_2 : Al_2O_3 = 1 : 1 : 0.01 \sim 0.3$  の結晶粉末とからなり、体積比で

低融点ガラス粉末 60～90%

結晶粉末 10～40%

からなる低融点封着用組成物。

2. 前記低融点ガラス粉末は重量比で  $PbO$  80～90%、 $B_2O_3$  8～16%、 $ZnO$  5%以下、 $SiO_2$  0.5～5%、 $Al_2O_3$  0.1～3% の組成する特許請求の範囲第1項記載の低融点封着用組成物。

発明の詳細な説明

本発明はソーダガラスを低温度で融着するのに適した低融点封着用組成物に関するものである。

近年、パネル表示装置、例えば、ガス放電、蛍光、液晶などを用いた表示装置が多数開発、製造されているが、これらの装置では、通常複数枚の

板ガラスを所定の間隔で相対向させ、周辺を封着したパネルユニットが使用されている。そして、これらのパネルユニットは、価格などの点から板ガラスには、一般的なソーダガラスを用い、これに透明導電膜による電極形成その他所要の表面処理を施して用いられている。一方、周辺封着材としては、パッケージに高信頼性が要求される場合には、吸湿性のない無機低融点ガラスが使用される。そして、ソーダガラス基板と低融点ガラスとを組合わせて融着する場合には、所定の加熱処理が必要となるが、予め基板ガラス表面に形成されている電極その他の表面処理膜や表面処理状態を変質させないで、周辺を融着密封するためには、加熱処理温度は低い方が良く約430℃以下であることが望ましい。ところが、一般の低融点ガラスは、融点を下げようとする、熱膨張係数(以下 $\alpha$ と称する)が大きくなり、基板ガラスと不整合となり、破壊する。一般に400℃～430℃で融着される非晶質の低融点ガラスの $\alpha$ は、 $105 \times 10^{-6} / ^\circ C$  以上であり、一般のソーダガラ

スの基板ガラスの $\alpha$ は $92 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、両者を組合せた場合には融点部分が破壊してしまう。

以上の欠点を解消するために、従来からいろいろと組成の検討が行なわれてきたが、代表的な方法として $\alpha$ が大きく、かつ融点の低い低融点ガラスと、 $\alpha$ が小さいか負の結晶粉末を混合して、前者で融点を下げて後者で $\alpha$ 調整を行なう結晶粉末の添加方式が採用されてきた。

例えば、米国特許第3250631号公報および第3258550号公報には、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系または $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系結晶性ガラス粉末にジルコン、石英あるいはβユークリタイトの結晶粉末を添加することが開示されている。しかしながら、これらの添加物では、融点があまり下げられなかつたり、リチウムイオンの影響で電気的絶縁性が低下するなどの欠点があつた。

このような欠点を解消しようとしたものとしては、例えば特公昭49-41083号公報は、

- 3 -

て低く、しかも市販のソーダガラスに充分に強固に融着し、液晶表示装置のパッケージの周辺シール材として最適な低融点封着用組成物を提供することを目的としている。

このような目的を達成するために本発明による低融点封着用組成物は、非結晶性の低融点ガラス粉末と、モル比で $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1:0.01\sim0.3$ の結晶粉末とからなり、体積比で低融点ガラス粉末60～90%、結晶粉末10～40%から構成したものである。以下本発明による低融点封着用組成物について詳細に説明する。

まず、本発明に係わる非結晶性の低融点ガラス粉末は、重量%で $\text{PbO}$  80～90%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  8～16%、 $\text{ZnO}$  5%以下、 $\text{SiO}_2$  0.5～5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.1～3%の組成を有している。この場合、上記組成において各成分範囲を選定した理由は、約430℃以下、望ましくは約400℃以下で充分に良く流動するためには、非結晶性のこのような組成の低融点ガラスが最適であるこ

- 5 -

特開昭55-154345(2)

$\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ハンダガラス粉末にチタン酸鉛の粉末を添加することおよび特公昭53-2444号公報は $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ハンダガラス粉末にチタン酸鉛の粉末を添加することがそれぞれ開示されている。

しかしながら、前者のものは、 $\alpha$ の小さい領域の封着用組成物であり、熱処理温度も約700℃と極めて高い。一方、後者のものも一般に熱処理が450℃～520℃と高い。通常、液晶表示装置に使用されるガラス基板の内面には、透明導電膜や配向制御膜が施されており、周辺シールのときの加熱処理温度が約430℃以上となると、これらの膜が変質して特性が劣化する。特公昭53-2444号公報の $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ハンダガラス粉末にチタン酸鉛の粉末を添加する方法は、かなり $\alpha$ も小さく、融点も下がるが、まだ、上記に述べた理由により液晶表示装置の周辺シール材としては不適当であることがわかる。

したがって、本発明は従来技術における以上の欠点を解消し、封着温度が約430℃以下と極めて

- 4 -

とがわかつたためである。さらに各成分の選定理由を示すと、 $\text{PbO}$ が80%未満の場合は流動性が劣化し、90%を超える場合は結晶の析出および $\alpha$ の増加が生じる。また $\text{B}_2\text{O}_3$ が8%未満の場合は $\alpha$ が増大し、結晶化傾向が生じ、16%を超える場合は流動性が低下する。また $\text{ZnO}$ は無添加の場合も適するが、化学的耐久性の向上、 $\alpha$ の微調整のために5%まで添加しても差支えない。また、化学的耐久性を向上させるために0.5～5%の範囲内で $\text{SiO}_2$ を、0.1～3%の範囲内で $\text{Al}_2\text{O}_3$ をそれぞれ添加する。これらの成分の上限を超えた場合はガラスの流動性を低下させてしまう。

次に、この低融点ガラスと混合する結晶粉末は、モル比で $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1:0.01\sim0.3$ の組成範囲のものである。この場合、 $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ が1:1:0.01未満となると、上記低融点ガラス粉末と混合して400℃～430℃で融解処理したときにガラス融液に対して可溶性となり、低融点ガラス

- 6 -

中のPbO成分が実質的に増加して $\alpha$ を大きくして結晶粉末を添加した効果が低減してしまう。特に結晶粉末の粒子径が数 $\mu\text{m}$ 以下と小さい場合はこの現象が激しい。したがって、流動性と $\alpha$ が材料ロットやシール処理条件の変動によつて大きく変化して特性が一定しない欠点を有する。一方、 $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ が1:1:0.3を超える値となると、結晶粉末がガラス融液に対して不溶性となり、低温度の融着処理のとき、両者が充分に良くなじまず、結晶粉末の表面で微少クラックが生じ、気密性、濡れ性が不充分となり、強固な封着体が形成できなくなる。したがって、 $\text{PbO}:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1:0.01\sim 0.3$ の範囲内にあるものが最も適当であることが判明した。次に、この範囲内の組成の結晶粉末を低融点ガラス粉末に添加して400℃～430℃で融着処理を行なった結果、低融点ガラス中のPbO成分を大きく増加させず $\alpha$ の増大に全く影響を与えない程度に結晶体の表面がわずかに低融点ガラスに溶出し、気密性、濡れ性が良く、高強

- 7 -

よつて測定される真の容積に基づく値である。

低融点ガラス粉末に添加される $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の結晶粉末は、一般的な粉末焼成法によつて製造できる。例えば、PbOの原料である鉛丹( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、 $\text{TiO}_2$ の原料である二酸化チタン、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の酸化アルミのそれぞれの粉末を所定のモル比に配合し、1000℃～1200℃程度で焼成することにより $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶の焼成物が得られる。この焼成物をボールミルで微粉砕して平均粒径を数 $\mu\text{m}$ にする。この結晶粉末をこれと同じ程度の粒径をもつ低融点ガラス粉末に混合する。

以下具体的な実施例により本発明を詳細に説明する。

まず、下記表1に示す各組成の低融点ガラス粉末を、鉛丹、硼酸、亜鉛華、珪石、酸化アルミの各原料を所定配合割合で混合し、白金ルツボで約1100℃で約30分加熱溶融して製造する。このものを鉄板上に流し出して冷却し、ボールミル粉砕により平均粒径約6 $\mu\text{m}$ に調製した。

- 9 -

特開昭55-154345(3)

度の封着体が得られることがわかった。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の代りに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ などの融点を上昇させる成分であれば、どの成分も $\text{Al}_2\text{O}_3$ に変わり得る。

次に、低融点ガラス粉末に添加する $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶粉末の量を体積比で10%～40%に、したがって相対する低融点ガラス粉末の量を体積比で60%～90%に選定した理由は次の通りである。すなわち、 $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶粉末が10vol%未満、したがって低融点ガラス粉末が90vol%を超える場合は、流動性は充分であるが、 $\alpha$ が $100\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上と大きくなり、基板ガラスと組合せた場合は、クラックを生ずる。また $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶粉末が40vol%を超え、したがって低融点ガラス粉末が60vol%未満である場合は、組成物の流動性が極めて悪くなり、400℃～430℃では充分に濡れなくなり、強固な封着体が得られない。

なお、ここで述べる容量率はアルキメデス法に

- 8 -

一方、 $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系結晶粉末は、鉛丹、二酸化チタン、酸化アルミのそれぞれの粉末を下記表1に示す所定の配合割合で充分に良く混合する。このものをプレス成形して約1150℃で約2時間焼成し、 $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の結晶粉末を生成する。このものをボールミル粉砕により平均粒径約6 $\mu\text{m}$ に調製する。

このようにして調製された低融点ガラス粉末と $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の結晶粉末とを表1に示す混合基にしたがつてボールミルまたはV型混合機によつて均質に混合して封着用組成物を調製した。

ここで特性を評価する手段として、表1に示すフローボタン径は、封着用組成物の粉末10gを直径12mm、高さ約15mmにドライプレス成形したものを、板ガラスの上に載せて約400℃で約30分間焼成し、流動してボタン状に偏平化したものの直径をもつてあらわす。このフローボタン径が大きいほど流動性や濡れ性が良好である

- 10 -

特開昭55-154345(4)

と判定する。そして、良好な接着を形成するためには、フローボタン径は20mm以上を必要とする。また熱膨張係数は、封着用組成物の粉末約5gを白金製ボートに入れて加熱融着化した焼結サンプルをもつて30℃～280℃間の測定を行なった。また板ガラスとの濡れ性、接着性、接着部のクラックについては、封着用組成物の粉末をバインダーであるニトロセルローズと溶剤である酢酸イソアミルとを充分に良く混練し、これを板ガラスに塗布して2枚の板ガラスを重ね合わせて約400℃で約30分で接着を行ない、急熱急冷テストにより剥れ、クラックなどを調べて判定した。

-11-

表 1

試料名		1	2	③	4	5	⑥	⑦	⑧
低融点ガラス (重量%)	PbO	70	85	85	85	85	85	85	85
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10	10	10	13
	ZnO	15	3	3	3	3	3	3	0
	SiO <sub>2</sub>	3	1	1	1	1	1	1	1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1	1	1	1	1	1	1
結晶粉末 (モル比)	PbO	1	1	1	1	1	1	1	1
	TiO <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
混合量 (容量%)	低融点ガラス粉末	75	75	75	95	55	85	65	75
	結晶粉末	25	25	25	5	45	15	35	25
フローボタン径 (400℃ 30分)		12.0mmφ	22.0	22.5	25.5	16.5	24.0	20.5	23.0
熱膨張係数(30℃～280℃)		$75 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$103 \times 10^{-7}$	$93 \times 10^{-7}$	$110 \times 10^{-7}$	$80 \times 10^{-7}$	$98 \times 10^{-7}$	$89 \times 10^{-7}$	$94 \times 10^{-7}$
板ガラスとの濡れ接着性 (400℃ 30分)		接着せず	良好	良好	良好	接着不良	良好	良好	良好
板ガラスとの接着部クラック (400℃ 30分)		無し	有り	無し	有り	無し	無し	無し	無し

○印 本発明の実施例

-12-

表1において、試料 $\alpha$ 3、 $\alpha$ 6、 $\alpha$ 7、 $\alpha$ 8は本発明の実施例を示し、 $\alpha$ 1、 $\alpha$ 2、 $\alpha$ 4、 $\alpha$ 5は本発明の範囲外の例を示し、両者の比較のために上げたものである。ここで、 $\alpha$ 1は低融点ガラスの組成のみが本発明の範囲外にあるもので、フローボタン径が12mmとほとんど流動せず、板ガラスを約400℃で接着することができない。 $\alpha$ 2は結晶粉末組成のみが本発明の範囲外にあるもので、 $\alpha$ が $1.03 \times 10^{-1}$ /℃と大きく、板ガラスと接着後、急熱急冷テストによりクラックを生じる。 $\alpha$ 4、 $\alpha$ 5は低融点ガラス粉末と結晶粉末との混合量のみが本発明の範囲外にあるもので、前者は $\alpha$ が大きくて板ガラスと接着後、急熱急冷テストでクラックを生じ、後者はほとんど流動せず、良好な接着が得られなかった。 $\alpha$ 3は本発明の範囲内で最も良好な組合わせの例であり、流動性を示すフローボタン径は22.5mmと良好で、 $\alpha$ も板ガラスの $\alpha = 9.2 \times 10^{-1}$ /℃とほとんど同じで整合しており、強固な封着体が達成できる。 $\alpha$ 6、 $\alpha$ 7、 $\alpha$ 8はいずれも本発明の範

-13-

特開昭55-154345(5)

囲内の別の組合わせの例であつて、フローボタン径が20.0mm以上、 $\alpha$ が $9.8 \times 10^{-1}$ /℃以下となり、良好な封着体を形成することができた。

以上説明したように本発明による低融点封着用組成物によれば、市販のソーダガラスを430℃～400℃の温度でクラックを生ずることなく確実に気密封着することができる。すなわち約430℃以下で融着結合できるために液晶表示装置などの基板ガラスの表面に予め施された各種表面処理膜や表面処理特性を損なうことなく、気密封着できるといふ極めて優れた効果が得られる。

代理人 弁理士 薄田利幸

-14-